

明 細 書

フェライト焼結体及びその製造方法並びにこれを用いた電子部品

技術分野

- [0001] 本発明は、100℃程度の高温で高い最大磁束密度を有するMn-Zn系フェライト焼結体及びこれを用いた電子部品に関する。

背景技術

- [0002] 近年、各種電子機器においてLSIの高集積化、多機能化及び高速化が進んでおり、それに電力を供給する電源系にも高パワーが要求されてきている。ノート型パソコンを例に挙げると、CPUの高速化、記憶装置の大容量化及び高速化等に伴う多機能化及び高品位化により、DC-DCコンバータにも大電流化が要求されている。また部品の集積度が上がると、電子部品の発熱によりそれらの環境温度は100℃近くに達する。従って高性能なCPUを有するノート型パソコンに使用されるDC-DCコンバータには、実際の使用環境温度でも大電流化に対応し得ることが要求される。
- [0003] また電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に搭載されるDC-DCコンバータ等も使用環境温度範囲が広く、100℃以上でも所定の性能を維持する必要がある。そのため、これらの車載用DC-DCコンバータ等も高温及び大電流化に対応することが要求される。
- [0004] 高温及び大電流化への対応の要請は、DC-DCコンバータを構成するチョークコイル、更にはその構成部品である磁性コアにも及ぶ。チョークコイルには、高温下でも高い電流値までインダクタンスが低下しないことが求められる。また磁性コアには、数百kHzの周波数で使用可能であり、高温下でも高い電流値まで磁気飽和しにくいことが要求される。
- [0005] チョークコイル等を使用される磁性コアは、ケイ素鋼、アモルファス合金、軟磁性微細結晶合金等の軟磁性金属、又はフェライトにより形成される。軟磁性金属はフェライトより飽和磁束密度が高く、大きな電流を流しても磁気飽和しにくいという長所があるが、高価であるだけでなく、低抵抗のために高周波で使用できないという問題がある。これに対して、軟磁性フェライトは、軟磁性金属より高い抵抗を有するので高周波

でも使用可能であるとともに、低価格であるという利点を有する。軟磁性フェライトのうち、Mn-Zn系フェライトはNi-Zn系フェライトより飽和磁束密度が高いので、大電流用コア材に適している。

[0006] DC-DCコンバータ用チョークコイルに用いられるものも含め、従来のMn-Zn系フェライトは一般に約50～55モル%の Fe_2O_3 を含有するが、 Fe_2O_3 含有量を増加させると最大磁束密度が向上することが知られている。しかし、60モル%超と多量の Fe_2O_3 を含有するフェライトでは、単結晶では高い最大磁束密度を有するMn-Zn系フェライトが得られても、以下に述べる理由により粉末冶金的方法により最大磁束密度の高いMn-Zn系フェライト焼結体を得るのは困難であった。すなわち、Mn-Zn系フェライトの焼結工程において Fe_2O_3 が $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に還元されるスピネル化反応では Fe_2O_3 の酸素が放出される必要があるが、 Fe_2O_3 が大過剰な組成では、酸素の放出が不十分となり、 Fe_2O_3 が異相(ヘマタイト相)として残存しやすく、高磁気特性(高磁束密度)を得ることができない。またスピネル化反応及び焼結の進行が妨げられる結果、密度の高い焼結体を得ることができず、必然的に高い最大磁束密度は得られない。

[0007] 一般にフェライトの磁気特性は温度に影響されやすく、特にMn-Zn系フェライトは室温では高い最大磁束密度を有するものの、温度の上昇とともに最大磁束密度は減少し、通常約100℃の高温では室温時の約75～80%に低下する。このような最大磁束密度の低下はチョークコイルとしたときの直流重畳特性の劣化につながる。約100℃の高温で高い最大磁束密度を有するためには、温度上昇に伴う最大磁束密度の低下を補うため、(a) 常温での最大磁束密度を高めるか、(b) 温度上昇に伴う最大磁束密度の低下率を低減することが必要である。

[0008] 特開平6-333726号は、モル比で62～68%の Fe_2O_3 、16～28%のMnO及び10～16%のZnOを主成分とし、副成分としてCaO、 SiO_2 、 ZrO_2 及びCoOの少なくとも1種を含むフェライト材を焼成することにより、ウスタイト相やヘマタイト相等の異相が生じない高い最大磁束密度を有するMn-Zn系フェライトを製造する方法であって、フェライト材に有機バインダを還元剤として添加して不活性ガス中で焼成する方法を開示している。しかし特開平6-333726号の組成では、常温での最大磁束密度が十分でないだけでなく、温度上昇に伴う最大磁束密度の低下率も大きいので、100℃の高温で高

い最大磁束密度を有するMn-Zn系フェライトを得るのは困難である。

[0009] 特開平11-329822号は、特に100℃の高温で高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体として、酸化鉄の含有量が60〜85モル%、酸化亜鉛の含有量が0〜20モル%、及び残部が酸化マンガンからなり、100℃で450 mT以上の高い最大磁束密度を有し、温度に対する最大磁束密度の低下率が小さいMn-Zn系フェライト焼結体を開示している。しかしながら、本来高い最大磁束密度が期待される Fe_2O_3 含有量が60モル%を超えるFe過剰組成であるにもかかわらず、このMn-Zn系フェライトの焼結体密度は4.9 g/cm³未満と、理論密度(5.1〜5.2 g/cm³)と比べて十分な水準にはない。さらに上記Fe過剰組成では、製造条件の変動によりヘマタイト相等の異相が生成することがあり、安定的に高い最大磁束密度を有するMn-Zn系フェライトを得ることが困難である。

[0010] このように、上記従来のMn-Zn系フェライトの最大磁束密度では、益々大きくなる高温化及び大電流化に応じられず、更に高い最大磁束密度を有するフェライト、及び大電流対応のチョークコイルが望まれる。

[0011] Feが大過剰な組成のフェライト焼結体を製造する場合、 Fe_2O_3 含有量が50〜55モル%の一般的なMn-Zn系フェライトに比べて、スピネル化反応をいっそう促進及び制御する必要があり、またスピネル化反応によりヘマタイト相等の異相が生成しやすいので、高い最大磁束密度を再現性よく実現するのが困難である。還元剤として有機バイндаを添加する場合でも、その添加量が成形性の観点から制約を受けるだけでなく、フェライト組成等によりその添加効果が異なるので、高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を再現性よく製造するのは困難である。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 従って本発明の目的は、Feが大過剰な組成を有する高最大磁束密度のフェライト焼結体を低コストで安定的に量産する方法を提供することである。

[0013] 本発明のもう一つの目的は、特に100℃の高温で従来のMn-Zn系フェライトより大幅に最大磁束密度が高いフェライト焼結体を提供することである。

[0014] 本発明のさらにもう一つの目的は、かかるフェライト焼結体を用いた電子部品を提

供することである。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明のフェライト焼結体は、主組成が63〜80モル%の Fe_2O_3 、3〜15モル%の ZnO 、及び残部酸化マンガンからなり、 Fe_2O_3 の含有量 X (モル%)から式(1): $R_{\text{cal}} = [200(X-50)]/(3X)$ により決まる R_{cal} に対して、焼結体中の全 Fe 量中の Fe^{2+} の割合 R (%)が $R_{\text{cal}} - 2.0 \leq R \leq R_{\text{cal}} + 0.3$ の条件を満たすとともに、焼結体密度が 4.9 g/cm^3 以上であることを特徴とする。
- [0016] 本発明のフェライト焼結体は、 $0.1 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ 以上の体積抵抗率を有するのが好ましい。これにより、一般的な Mn-Zn 系フェライトと同等の絶縁性を有するとともに、コアロスを低減し、高最大磁束密度化が図れる。
- [0017] 本発明のフェライト焼結体は、コアロスが極小となる温度が 80°C 〜 120°C であるのが好ましい。これにより、高い最大磁束密度を有し、約 100°C と高温での使用に適したフェライトコアが得られる。
- [0018] 本発明の電子部品は、上記フェライト焼結体からなる磁心に巻線を施したことを特徴とする。
- [0019] 上記フェライト焼結体を製造する本発明の方法は、フェライト粉末へのバインダの添加工程、成形工程、脱バインダ工程及び焼結工程を有し、前記フェライト粉末のスピネル化率 S が10〜60%であり、前記フェライト粉末と前記バインダとの合計を100重量%として、前記バインダの添加量 V (重量%)が $1.3 - 0.02S \leq V \leq 2.3 - 0.02S$ の範囲内であり、脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間の雰囲気中の酸素濃度が0.1体積%以下であることを特徴とする。この方法により、 Fe が大過剰な組成において Fe^{2+} の量を適正に制御し、高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を得られる。
- [0020] 上記方法において、前記フェライト粉末のスピネル化率は10〜40%であるのが好ましい。これにより、高い成形性を得るために多量にバインダを添加した場合でも、高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を量産することができる。
- [0021] 前記フェライト粉末の比表面積は $3000 \sim 7000 \text{ m}^2/\text{kg}$ であるのが好ましい。これにより、高い焼結体密度及び最大磁束密度を有するフェライト焼結体を得られる。
- [0022] 本発明のフェライト焼結体の主組成は68〜75モル%の Fe_2O_3 、3〜12モル%の ZnO

、及び残部酸化マンガンからなるのが好ましい。これにより、高温でも高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を得られる。

- [0023] 本発明のフェライト焼結体は、主組成を100重量%として、副成分として0.02～0.3重量% (CaCO_3 換算)のCa、及び0.003～0.015重量% (SiO_2 換算)のSiを含有するのが好ましい。これにより、高い最大磁束密度及び体積抵抗率を有するフェライト焼結体を得られる。

発明の効果

- [0024] 本発明のフェライト焼結体は、最大磁束密度が大幅に改善されており、特に100℃の高温で高い最大磁束密度を有する。かかるフェライト焼結体を用いたチョークコイル等の電子部品は、約100℃の高温下で大電流に対応し得る。本発明の方法は、従来では製造条件の変化により異相が生成するおそれがあったFeが大過剰な組成でも、異相の生成なしに高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を安定的に製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0025] [図1]フェライト粉末のスピネル化率とバインダ添加量との関係を示すグラフである。
[図2]フェライト焼結体中のFeの含有量及び Fe^{2+} の割合Rと、100℃での最大磁束密度との関係を示すグラフである。
[図3]試料51及び52の直流重畳特性を示すグラフである。
[図4]直流重畳特性を測定するコアの形状を示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0026] 本発明のフェライト焼結体は、通常Mn-Zn系フェライトの製造に用いる粉末冶金的方法により製造することができる。すなわち、主原料である Fe_2O_3 、酸化マンガン(例えば Mn_3O_4)及びZnOをボールミル等で混合した後、仮焼し、さらにボールミル等で粉碎する。得られたフェライト粉末にバインダ等を添加した後スプレードライヤー等で造粒し、成形に供する。得られた成形体を焼結する。
- [0027] 本発明のフェライト焼結体の主組成は、63～80モル%の Fe_2O_3 、3～15モル%のZnO、及び残部酸化マンガンである。かかる主組成により、1000 A/mの磁界で測定した100℃における最大磁束密度が520 mT以上と従来のフェライト焼結体より著しく高

い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を得ることができる。

[0028] Fe_2O_3 の含有量が63モル%未満であると、室温(20℃)での最大磁束密度が高くて、温度上昇に伴う最大磁束密度の低下が顕著になり、100℃で520 mT以上の最大磁束密度は得られない。一方、 Fe_2O_3 の含有量が80モル%を超えると、異相であるヘマタイト相(Fe_2O_3)が残存し易く、透磁率等の軟磁気特性の劣化及び最大磁束密度の低下を招き、やはり100℃で520 mT以上の最大磁束密度が得られない。またZnOの含有量が3～15モル%の範囲外になると、フェライト焼結体の最大磁束密度は低下し、100℃で520 mT以上の最大磁束密度を得ることができない。

[0029] Fe_2O_3 の好ましい含有量は68～75モル%である。この場合、1000 A/mの磁界中で100℃における最大磁束密度が490 mT以上と極めて高いフェライト焼結体を得られる。勿論、本発明のフェライト焼結体は100℃超でも従来のMn-Zn系フェライトより高い最大磁束密度を有する。特に75～80モル%の Fe_2O_3 を有するフェライト焼結体は、150℃でも500 mT以上の最大磁束密度を有するため、高耐熱性が要求される自動車等の用途に好適である。

[0030] 68～80モル%の Fe_2O_3 、3～15モル%のZnO、及び残部酸化マンガンの組成にすると、フェライト焼結体のキュリー温度は410℃以上となる。キュリー温度が高くなればなるほど、最大磁束密度の温度変化は小さくなる傾向を示す。キュリー温度が410℃以上になると、20℃での最大磁束密度に対する100℃での最大磁束密度の低下率は10%以下となる。Fe含有量が50～55モル%の従来のMn-Zn系フェライトでは、上記最大磁束密度の低下率が約20～25%と大きいので、周辺の電子部品の発熱によりフェライトの最大磁束密度が著しく低くなる。しかし、最大磁束密度の温度変化が小さい本発明のフェライト焼結体は周囲の電子部品の発熱の影響を受けにくいので、それ組み込んだ電子機器の設計が容易である。

[0031] 本発明のフェライト焼結体は、副成分として0.02～0.3重量%(CaCO_3 換算)のCa、及び0.003～0.015重量%(SiO_2 換算)のSiを含有すると、高い体積抵抗率を有し、コアロス(特に渦電流損失)が少ない。Caが0.02重量%(CaCO_3 換算)未満であると体積抵抗率の十分な向上が得られず、また0.3重量%を超えると焼結性が低下し、焼結体密度及び最大磁束密度が低下する。Siが0.003重量%(SiO_2 換算)未満であると十

分な体積抵抗率の向上が得られず、また0.015重量%を超えると焼結体組織中に粗大粒が発生し、磁気特性及び体積抵抗率が低下する。

- [0032] 一般に Fe^{2+} が多くなると体積抵抗率が低下するが、上記範囲の副成分により、Feが大過剰で Fe^{2+} が非常に多い組成でも、通常のMn-Zn系フェライトと同等の $0.1 \Omega \cdot \text{m}$ 以上の体積抵抗率を有する高最大磁束密度のフェライト焼結体を得られる。このように高最大磁束密度及び低体積抵抗率を有するフェライト焼結体を用いると、電子部品の設計が複雑化するのを回避できる。
- [0033] 最大磁束密度の向上及びコアロスの低減の目的で、主成分のMnをCo、Ni、Cu、Ti、Sn及びLiからなる群から選ばれた少なくとも一種で、主成分全体を100モル%として7モル%以下置換しても良い。また本発明のフェライト焼結体は、Nb、Zr、V、Ta、Bi、W、Mo、Al及び希土類金属(Yを含む)からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物(酸化物等)を、焼結体全体を100重量%として0.2重量%以下含有しても良い。
- [0034] フェライト焼結体の発熱の原因となるコアロスは小さければ小さいほど好ましく、DC-DCコンバータ等の用途では50 kHz及び150 mTで 1700 kW/m^3 以下であるのが好ましい。一般にインダクタンスの急激な劣化(熱暴走)を防止するために、コアロスが極小になる温度は使用温度より高く設定される。コアロスが極小となる温度を 80°C 〜 120°C とすることにより、電子機器が室温超になっても熱暴走するのを防止できる。コアロスが極小になる温度は主成分の組成等を調整することにより制御することができる。例えば Fe_2O_3 を68〜72モル%とし、ZnOを3〜12モル%とすると(残部酸化マンガ)、コアロスが極小になる温度は 80°C 〜 120°C の範囲内となる。
- [0035] 本発明のフェライト焼結体の密度は 4.9 g/cm^3 以上である。密度が 4.9 g/cm^3 未満であると、 Fe_2O_3 含有量が63〜80モル%と大過剰のフェライト焼結体の最大磁束密度は著しく低く、 100°C で520 mT以上と高い最大磁束密度は得られない。一層高い最大磁束密度を得るために、好ましい焼結体密度は 4.95 g/cm^3 以上である。
- [0036] フェライト焼結体中の全Feの量に対する Fe^{2+} の割合 $R(\%)$ は、 $R_{\text{cal}} = [200(X-50)] / (3X)$ により決まる R_{cal} に対して、 $R_{\text{cal}} - 2.0 \leq R \leq R_{\text{cal}} + 0.3$ の条件を満たす。 Fe^{2+} は Fe^{3+} 等の主成分のイオンと逆の正の磁気異方性を有し、その温度依存性も異なるため、 Fe^{2+} の存在は初透磁率の温度特性等(例えば、いわゆるセカンダリーピーク温度のシフト

)に影響を与える。また Fe^{2+} の存在はフェライトの電気抵抗にも影響を与える。本発明者等はさらに、 Fe^{2+} の量が初透磁率の温度特性の他に最大磁束密度にも大きな影響を与えることを発見した。

[0037] 一般に $\text{Me} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4$ (Me: 二価の金属イオン)の組成式で表されるスピネル系フェライトでは、 Fe_2O_3 が50モル%を超えると、過剰なFeは Fe^{2+} として存在する。Mn-Zn系フェライトの Fe_2O_3 の含有量をX(モル%)とし、三価の金属イオンは全て Fe^{3+} で占められるとすると、全Fe量中の Fe^{2+} の計算上の割合 R_{cal} (%)は式(1): $R_{\text{cal}} = [200(X-50)]/(3X)$ により表される。

[0038] 式(1)は下記の通り導出される。 Fe_2O_3 の含有量をX(モル%)とすると、(Mn+Zn)の含有量Y(モル%)は $100-X$ (モル%)となり、(Mn+Zn)とスピネル相を形成するのに必要な Fe_2O_3 の量も $100-X$ (モル%)となる。よって余分な Fe_2O_3 の量A(モル%)は、

$$A = X - (100 - X) = 2X - 100$$

となる。余分な Fe_2O_3 はスピネル化反応により $(2/3)\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ になる。 FeO が Fe^{2+} であり、その量B(モル%)は、

$$B = (2X-100) \times 2/3 = (4X-200)/3$$

となる。よって、全Fe量(2X)中の Fe^{2+} の割合 R_{cal} (%)は、

$$R_{\text{cal}} = 100[(4X-200)/3]/2X = [200(X-50)]/3X$$

となる。

[0039] 実際のフェライト焼結体では、製造条件により Fe^{2+} の量が変動するため、 Fe^{2+} の割合は必ずしも R_{cal} とは一致しない。本発明者等は、Feが大過剰な主成分組成における最大磁束密度の向上について検討を重ねた結果、製造条件により変動する Fe^{2+} の割合 R (%)を $R_{\text{cal}} - 2.0 \leq R \leq R_{\text{cal}} + 0.3$ の範囲内とすることにより、従来のものより極めて高い最大磁束密度が得られることを発見した。

[0040] Fe^{2+} の割合 R が $R_{\text{cal}} - 2.0$ 未満であると、ヘマタイト相が異相として残存し、最大磁束密度が低い。一方、 Fe^{2+} の割合 R が $R_{\text{cal}} + 0.3$ を超えると、ウスタイト相が生成しやすくなり、やはり最大磁束密度が低下する。注目すべきことは、 Fe^{2+} の割合 R が $R_{\text{cal}} - 2.0 \leq R \leq R_{\text{cal}} + 0.3$ の範囲外になると異相が生成し易くなるが、異相が存在しない場合でも、 Fe^{2+} の割合 R が変化すると最大磁束密度が変化する点である。具体的には、異相が

存在しない場合でも、 Fe^{2+} の割合Rが本発明の範囲外になると、最大磁束密度が低下する。なお Fe^{2+} の割合Rを制御すると焼結体密度も変化するが、それ以上に最大磁束密度は変化する。

[0041] フェライト焼結体中の Fe^{2+} の量は、焼結体を強リン酸に溶解し、ジフェニルアミン-4-スルホン酸ナトリウムを指示薬として重クロム酸カリウム標準溶液で滴定することにより決定する。全Feの量は、焼結体を塩酸で分解し、過酸化水素で $\text{Fe}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$ 中の Fe^{2+} を全て Fe^{3+} に酸化し、塩化第一スズで Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元し、次いで重クロム酸カリウム標準溶液で滴定することにより決定する。

[0042] Fe^{2+} 量を制御して高い最大磁束密度を得るために、成形に供するフェライト粉末のスピネル化率Sを10〜60%とし、フェライト粉末とバインダとの合計を100重量%として、バインダ添加量V(重量%)を $1.3 - 0.02S \leq V \leq 2.3 - 0.02S$ の範囲内とし、脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間の雰囲気中の酸素濃度を0.1体積%以下とする。スピネル化率は、粉末X線回折パターンにおけるスピネル相の311ピーク(スピネル相の最大強度を示すピーク)の強度 I_{311} とヘマタイト相の104ピーク(ヘマタイト相の最大強度を示すピーク)の強度 I_{104} との和($I_{311} + I_{104}$)に対する I_{311} の割合により表される。バインダ添加量は、フェライト粉末の重量とバインダの重量の和に対するバインダの重量の割合により表される。

[0043] 成形に供するフェライト粉末のスピネル化率が10%未満であると、焼結による変形が大きく寸法精度が低いだけでなく、焼結性及びスピネル化が不十分であるので異相としてヘマタイト相が残存しやすく、得られるフェライト焼結体の最大磁束密度が低い。またスピネル化率が60%を超えると、異相であるウスタイト相が生成しやすいとともに、高い最大磁束密度を得るのに適するバインダ添加量が著しく少なくなるので、異相の抑制と成形性の両立が困難になる。さらに、好ましいスピネル化率は10〜40%である。成形性及び成形体強度の観点からバインダ添加量を多くするのが望ましいが、バインダ添加量が多すぎると過還元になりやすい。スピネル化率が10〜40%であると、1.5重量%以上のバインダを添加しても高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を得られる。

[0044] バインダ添加量が $1.3 - 0.02S \leq V \leq 2.3 - 0.02S$ の範囲外になると、 Fe^{2+} の割合が本

発明の範囲を外れ、高い最大磁束密度が得られない。成形性の観点から、バインダ添加量は1.0〜1.8重量%であるのが好ましい。本発明では有機バインダが好ましく、例えばポリビニルアルコール(PVA)等を使用することができる。

[0045] 脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間の雰囲気中の酸素濃度が0.1体積%超であると、異相であるヘマタイト相が生成して、最大磁束密度、透磁率等の磁気特性が低下する。好ましい酸素濃度は0.01体積%以下である。雰囲気ガスは不活性ガスであるが、コスト低減の観点から窒素ガスが好ましい。純粋な窒素ガスを用いると、酸素濃度制御が不要となる。また H_2 、CO、炭化水素等の還元性ガスを用いると、スピネル化反応の促進及び焼結性向上を図ることができる。「脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間」とは、加熱によりバインダが飛散し始めた時から焼結温度保持工程の終了時点までの間をいう。脱バインダは別途の工程である必要はなく、室温から焼結温度まで昇温する途中でバインダは飛散する。焼結温度保持終了後の冷却は平衡酸素分圧に制御して行なうことができるが、工程の簡略化の観点から窒素雰囲気中で行なうのが好ましい。

[0046] スピネル化率S及びバインダ添加量Vと全Fe量に対する Fe^{2+} の割合Rとの関係について説明する。例えば粉末冶金的方法の場合、成形に供するフェライト粉末は通常仮焼後粉砕したものであるが、仮焼フェライト粉末は数十%のスピネル化率を有する。このようなフェライト粉末を焼結すると、脱酸素反応(還元反応)によりスピネル化率は上昇し、焼結終了時にはスピネル化率は理想的には100%となる。 Fe^{2+} の割合は還元反応により変化する。本発明のフェライト焼結体は従来のMn-Zn系フェライトに比べて大幅にFe過剰であるため、脱酸素反応を促進するために焼結雰囲気中の酸素濃度は低いのが好ましい。

[0047] 特開平11-329822号には仮焼も窒素中で行なうのが好ましいと記載されており、特開平6-333726号には仮焼フェライト粉末のスピネル化度が60〜90%であるべきだと記載されている。これらは、多量の酸素を放出する必要があるFe過剰のフェライト粉末の焼結前にスピネル化反応をより進めておくという点で好ましいと考えられるが、脱酸素反応は焼結雰囲気中の酸素濃度だけではなく、PVA等のバインダの添加量にも大きく左右される。これは、C及びHを主構成元素とするバインダの熱分解により還元

性ガスが発生し、これが脱酸素反応を促進するからである。脱バインダ工程を大気中で行なう場合、バインダは大気中の酸素と結合してしまうため、脱酸素反応は促進されないが、脱バインダ工程及び焼結工程を窒素等の低酸素雰囲気中で実施すると、脱酸素反応の促進が顕著となる。

[0048] 非常に微細なフェライト粉末は比表面積が大きいいため、その成形には粗いフェライト粉末の場合より多くのバインダを必要とする。従って、微細なフェライト粉末の場合、還元が過度に進み、得られるフェライト焼結体中の Fe^{2+} の割合 R が $R_{\text{cal}} - 2.0 \leq R \leq R_{\text{cal}} + 0.3$ の範囲を超えてしまう。その結果、異相としてウスタイト相が生成し、磁気特性が劣化する。

[0049] Fe^{2+} の割合は主成分組成や仮焼条件等により変化するので、 Fe が大過剰なフェライト焼結体を安定的に製造するのは困難であった。しかし、フェライト粉末のスピネル化率、バインダ添加量、及び脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間の雰囲気中の酸素濃度を本発明の範囲内とすることにより、 Fe^{2+} の割合 R を $R_{\text{cal}} - 2.0 \leq R \leq R_{\text{cal}} + 0.3$ の範囲内とすることができ、その結果高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を得ることができる。

[0050] 焼結温度は 1150°C ～ 1250°C の範囲内とするのが好ましい。焼結温度が 1150°C 未満となると焼結体密度が低下するとともに異相であるヘマタイト相が生成しやすくなり、最大磁束密度が低下する。また 1250°C を超えると焼結体中に異常粒成長した粗大粒が生成するため、最大磁束密度等の磁気特性が低下する。

[0051] フェライト粉末のスピネル化率は、フェライト粉末の組成、仮焼雰囲気、仮焼温度等により制御することができる。仮焼条件が同じであれば、使用するフェライト粉末が Fe 過剰になればなるほど、スピネル化率は低下する。また仮焼雰囲気中の酸素量が少ないほどスピネル化率は上昇する。10～60%のスピネル化率を得るのに仮焼雰囲気は窒素から大気まで可能であるが、量産性及びコストの観点から大気中で仮焼するのが好ましい。仮焼温度が高すぎると仮焼フェライト粉末が粗大化するので、仮焼温度は 800°C ～ 950°C とするのが好ましい。

[0052] 成形に供するフェライト粉末は10～60%のスピネル化率を有すれば良く、仮焼(混合粉の固相反応)により得られたものに限らず、例えば水熱合成等により得られたも

のでも良い。

- [0053] フェライト焼結体の最大磁束密度は Fe^{2+} の量のみならず焼結体密度にも依存する。 Fe が大過剰の組成では高い最大磁束密度が期待されるものの、焼結体密度が上がりにくいという問題がある。一般に粉末冶金的方法によりフェライト焼結体を製造する際に焼結温度を高くすると高密度化するが、本発明者等は、 Fe が大過剰のフェライト粉末を0.1体積%以下の酸素濃度の雰囲気中で焼結すると、焼結温度を高くしても焼結体密度は向上しないことを発見した。
- [0054] そこでフェライト焼結体の高密度化について鋭意検討した結果、本発明者等は、成形に供するフェライト粉末の比表面積を $3000\sim 7000\text{ m}^2/\text{kg}$ の範囲内とすると、 Fe_2O_3 含有量が63～80モル%と大過剰でも、組織が均一で 4.9 g/cm^3 以上の高密度を有するフェライト焼結体を得られることを発見した。
- [0055] フェライト粉末の比表面積が $3000\text{ m}^2/\text{kg}$ 未満であると焼結体密度が十分に上がらず、また $7000\text{ m}^2/\text{kg}$ を超えるとフェライト粉末の取り扱いが困難になるとともに、粉碎に多大な時間を要するため生産性に劣る。また $7000\text{ m}^2/\text{kg}$ を超える非常に微細なフェライト粉末を用いると、フェライト焼結体に粗大粒が異常成長し、焼結体の強度が低下するほか磁気特性が劣化する。 $3000\sim 7000\text{ m}^2/\text{kg}$ の比表面積を有するフェライト粉末は一般に $0.9\sim 1.8\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径 d_{50} を有する。なお平均粒径は空気透過法によっても求められるが、空気透過法による平均粒径は、レーザー回折法による平均粒径 d_{50} より小さい傾向がある。高い焼結体密度及び最大磁束密度を得るために、フェライト粉末の比表面積はより好ましくは $4000\sim 7000\text{ m}^2/\text{kg}$ である。フェライト粉末の比表面積は、粉碎時間等の粉碎条件により制御することができる。なお比表面積はBET法により測定する。
- [0056] 以下、本発明を実施例とともに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。
- [0057] 実施例1

表1に示す組成になるように秤量した Fe_2O_3 粉末、 Mn_3O_4 粉末及び ZnO 粉末を湿式ボールミルで4時間混合した後乾燥し、窒素中 900°C で1.5時間仮焼した。なお試料17は大気中 850°C で1.5時間仮焼した。得られた各仮焼粉に、0.08重量% (CaCO_3 換

算)のCa、0.006重量% (SiO_2 換算)のSi、及び0.03重量% (Ta_2O_5 換算)のTaを添加し、比表面積が4000〜7000 m^2/kg の範囲に入るように粉碎時間を15〜20時間に調整して湿式ボールミルで粉碎した。具体的には、試料No. 9では表面積が4110 m^2/kg であった。各フェライト粉碎粉にバインダとして表1に示す量のPVAを添加した後乾燥し、造粒した。造粒フェライト粉末をリング状に圧縮成形し、150°C/hの昇温速度で1175°Cまで昇温し、1175°Cに8時間保持して焼結した。脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間、及びその後の冷却工程では、雰囲気ガスとして純度が99.99%以上の高純度窒素ガスを使用した。

[0058] 得られた外径25 mm、内径15 mm、及び高さ5 mmのリング状焼結体について、10 kHzでの初透磁率 μ_i 、及び1000 A/mの磁界中での20°C、100°C及び150°Cにおける最大磁束密度(それぞれ $B_{m_{20^\circ\text{C}}}$ 、 $B_{m_{100^\circ\text{C}}}$ 、 $B_{m_{150^\circ\text{C}}}$ とする)を測定した。また20°Cから100°Cに昇温したときの最大磁束密度の低下率 $[100 \times (B_{m_{20^\circ\text{C}}} - B_{m_{100^\circ\text{C}}}) / B_{m_{20^\circ\text{C}}}]$ を算出した。またフェライト粉末のスピンネル化率、及び焼結体の密度 d_s 、体積抵抗率 ρ 、結晶粒径、キュリー温度 T_c 、異相の有無、及び全Fe量中の Fe^{2+} の割合 R も測定した。焼結体密度は水中置換法により測定した。焼結体の体積抵抗率は切断したリング状試料の切断面に導電性ペーストを塗布後、二端子法により測定した。焼結体の結晶粒径は、鏡面研磨後塩酸エッチングした試料の1000倍の光学顕微鏡写真上に、長さ10 cmの線(100 μm に相当)を引き、その線上に存在する粒子の数で100 μm を除した値とした。焼結体中の異相の有無は、SEM及び光学顕微鏡による1000倍での観察、及びX線回折により確認した。コアロスは50 kHz及び150 mTの条件で測定した。結果を表1に示す。

[0059] [表1]

試料 No.	仮焼 雰囲気	組成 [モル%]			スピネル化 率 (%)	バインダ (重量%)	ds (g/cm ³)
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO			
1*	窒素中	85	5	10	23.8	1.5	5.10
2	窒素中	80	10	10	31.8	1.5	5.05
3	窒素中	75	20	5	29.8	1.5	4.97
4	窒素中	75	15	10	35.8	1.5	5.02
5	窒素中	75	10	15	39.8	1.5	5.00
6*	窒素中	75	5	20	47.8	1.0	4.98
7*	窒素中	70	27.5	2.5	26.7	1.0	4.95
8	窒素中	70	25	5	30.8	1.0	5.00
9	窒素中	70	20	10	43.0	1.0	4.99
10	窒素中	70	15	15	42.9	1.0	4.96
11*	窒素中	70	10	20	52.1	1.0	4.96
12	窒素中	65	30	5	37.3	1.0	4.99
13	窒素中	65	25	10	46.9	1.0	4.99
14	窒素中	65	22.5	12.5	50.1	1.0	4.95
15*	窒素中	60	30	10	53.8	1.0	4.97
16*	窒素中	60	20	20	72.4	1.0	5.11
17	大気中	70	20	10	10.5	1.7	4.97

注:* 本発明の範囲外。

[0060] 表1(続き)

試料 No.	μ_i	Bm (mT)			Bm 低下 率 (%)	ρ ($\Omega \cdot m$)	Tc ($^{\circ}C$)	Rcal (%)	R (%)
		20 $^{\circ}C$	100 $^{\circ}C$	150 $^{\circ}C$					
1*	126	534	514	501	3.7	0.59	508	27.5	26.5
2	173	558	535	515	4.1	0.67	485	25.0	24.3
3	218	553	544	527	1.6	0.73	470	22.2	21.9
4	229	571	548	526	4.0	0.71	456	22.2	21.7
5	226	570	535	506	6.1	0.68	448	22.2	22.1
6*	212	515	471	435	8.5	0.67	445	22.2	21.9
7*	219	476	476	405	0	0.63	457	19.0	18.7
8	289	563	560	490	0.5	0.63	442	19.0	18.9
9	363	575	552	500	4.0	0.75	428	19.0	19.0
10	428	576	535	483	7.1	0.62	415	19.0	18.9
11*	352	540	499	445	7.6	0.44	403	19.0	19.0
12	311	615	520	456	15.4	0.77	406	15.4	15.4
13	967	634	531	465	16.2	0.75	391	15.4	15.7
14	1134	620	533	467	14.0	0.73	379	15.4	15.3
15*	675	562	476	398	15.3	0.65	346	11.1	11.2
16*	765	520	445	388	14.4	0.01	306	11.1	12.0
17	327	580	560	505	3.4	0.55	428	19.0	18.3

注:* 本発明の範囲外。

[0061] 表1から、 Fe_2O_3 、MnO及びZnOの含有量、全Fe量($Fe^{2+} + Fe^{3+}$)中の Fe^{2+} の割合、及び焼結体密度を本発明の範囲内とすることにより、100 $^{\circ}C$ での最大磁束密度Bmが520 mT以上となり、従来のフェライト焼結体に比べて非常に高い最大磁束密度が得られることが分かる。また得られたフェライト焼結体の体積抵抗率も0.1 $\Omega \cdot m$ 以上と、従来のMn-Zn系フェライトと同等であった。逆に、主成分の組成が本発明の範囲外であると、100 $^{\circ}C$ で高い最大磁束密度が得られなかった。また68〜80モル%の Fe_2O_3 及び3〜15モル%のZnOの場合、キュリー温度は410 $^{\circ}C$ 以上となり、100 $^{\circ}C$ で520 mT以上の高い最大磁束密度を有するとともに、20 $^{\circ}C$ での最大磁束密度に対する100 $^{\circ}C$ での最大磁束密度の低下率が10%以下である温度変化の小さいMn-Zn系フェライト焼結体 that 得られることがわかる。さらに、68〜75モル%の Fe_2O_3 、3〜12モル%のZnO、残部酸化マンガン組成にすることにより、100 $^{\circ}C$ において540 mT以上の極めて高い最大

磁束密度が得られることが分かる。なお粉末X線回折の解析、及び焼結体組織のSEM及び光学顕微鏡による観察の結果、試料16には異相としてウスタイト相が確認されたが、それ以外の試料には異相は確認されなかった。全試料において、焼結体の結晶粒径は4〜6 μm であった。

[0062] 試料8〜11, 14及び17について、コアロスを測定した。結果を表2に示す。表2から明らかなように、本発明の組成範囲内のフェライト焼結体は高い最大磁束密度を有するとともに、50 kHz及び150 mTでのコアロスも1700 kW/m³以下と小さかった。フェライト焼結体の主成分を68〜72モル%の Fe_2O_3 、3〜12モル%のZnO、残部酸化マンガンの組成範囲内とすると、コアロスが極小になる温度が80〜120℃の範囲となり、100℃付近での用途に適したものとなる。なお Fe_2O_3 の含有量が75モル%以上になると、コアロスの測定中に発熱が見られた。

[0063] [表2]

試料 No.	コアロス (kW/m ³)							コアロスが極小 になる温度(℃)
	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃	120℃	140℃	
8	1582	1265	947	620	1089	1397	1530	80℃
9	1650	1392	1128	883	606	459	505	120℃
10	1429	1243	1065	868	671	493	372	140℃ 以上
11*	1496	1301	1106	928	772	656	559	140℃ 以上
14	520	351	223	326	457	583	710	60℃
17	1344	1071	872	696	481	664	683	100℃

注:* 本発明の範囲外。

[0064] 実施例2

70モル%の Fe_2O_3 、10モル%のZnO、及び残部MnOの組成となるように秤量した Fe_2O_3 粉末、ZnO粉末及び Mn_3O_4 粉末を湿式ボールミルで4時間混合した後乾燥し、窒素中900℃で1.5時間仮焼した。得られた仮焼粉に、表3に示す量の CaCO_3 粉末及び SiO_2 粉末を添加し、湿式ボールミルで20時間粉碎し、更にバインダとして1.0重量%

のPVAを添加後乾燥し、造粒した。造粒粉をリング状に圧縮成形し、150℃/hの昇温速度で1175℃まで昇温し、1175℃に8時間保持して焼結した。脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間及びその後の冷却工程とも実施例1と同様に窒素雰囲気とした。また成形に供するフェライト粉末のスピネル化率は42%であった。得られた外径25mm、内径15mm、及び高さ5mmのリング状焼結体について、10 kHzでの初透磁率 μ_i 、及び1000 A/mの磁界中での20℃及び100℃における最大磁束密度を測定した。またフェライト粉末のスピネル化率、焼結体の密度 d_s 、体積抵抗率 ρ 及び極小温度でのコアロスも測定した。測定条件は実施例1と同じであった。結果を表3に示す。

[0065] [表3]

試料No.	CaCO ₃ (重量%)	SiO ₂ (重量%)	d_s (g/cm ³)	μ_i	Bm (mT)		ρ ($\Omega \cdot m$)	コアロス (kW/m ³)
					20℃	100℃		
18	0.01	0.006	5.03	314	588	565	0.06	737
19	0.08	0	5.01	327	532	525	<0.01	1044
20	0.08	0.003	4.99	315	557	541	0.23	823
21	0.08	0.006	4.98	391	584	559	0.41	459
22	0.08	0.02	4.99	272	553	543	0.05	749
23	0.15	0.006	4.95	440	584	554	0.83	349
24	0.30	0.006	4.92	332	564	527	0.43	776
25*	0.40	0.006	4.89	315	547	513	0.40	812

注:* 本発明の範囲外。

[0066] 表3から、0.02～0.3重量% (CaCO₃ 換算) のCa及び0.003～0.015重量% (SiO₂ 換算) のSiを添加することにより、体積抵抗率が0.1 $\Omega \cdot m$ 以上で、最大磁束密度が高いフェライト焼結体を得られることが分かる。

[0067] 実施例3

表4に示す組成になるよう秤量したFe₂O₃粉末、Mn₃O₄粉末及びZnO粉末を湿式ボールミルで4時間混合した後乾燥し、窒素中900℃で1.5時間仮焼した。また試料41及び42は、別途大気中850℃で1.5時間仮焼した。各仮焼粉に、0.08重量%のCaCO₃

粉末、0.006重量%の SiO_2 粉末、0.03重量%の Ta_2O_5 粉末を添加し、比表面積が4000～7000 m^2/kg になるように粉碎時間を調整して湿式ボールミルで粉碎した。得られた粉碎粉に、バインダとして表4に示す量のPVAを添加後乾燥、造粒した。造粒粉をリング状に圧縮成形し、その後150℃/hの昇温速度で1175℃まで昇温し、1175℃に8時間保持することにより焼結した。脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間及びその後の冷却工程とも実施例1と同様に窒素雰囲気とした。得られた外径25 mm、内径15 mm、及び高さ5 mmのリング状焼結体について、10 kHzでの初透磁率 μ_i 、及び1000 A/mの磁界中の20℃及び100℃における最大磁束密度を測定した。またフェライト粉末のスピネル化率、及び焼結体の密度 d_s 、体積抵抗率 ρ 及び全Fe量中の Fe^{2+} の割合Rも測定した。結果を表4に示す。またスピネル化率とバインダ添加量との関係を図1に、フェライト焼結体中のFeの含有量及び Fe^{2+} の割合Rと、100℃での最大磁束密度との関係を図2に示す。

[0068] [表4]

試料No.	組成 (モル%)			スピネル化率 (%)	バインダ (重量%)
	Fe_2O_3	MnO	ZnO		
26*	75	15	10	35.8	0.5
27					1.0
28					1.5
29*					2.0
30	70	20	10	43.0	0.5
31					1.0
32*					1.5
33*					2.0
34	65	25	10	46.9	0.5
35					1.0
36*					1.5
37	70	15	15	42.9	0.5
38					1.0
39*					1.5
40*					2.0
41	70	20	10	10.5	1.5
42					2.0

注:* 本発明の範囲外。

[0069] 表4(続き)

試料 No.	ds (g/cm ³)	μ_i	Bm (mT)		ρ ($\Omega \cdot m$)	R_{cal} (%)	R (%)	結晶 粒径 (μm)	異相
			20°C	100°C					
26*	4.94	127	513	493	0.88	22.2	20.1	5.4	ヘマタイト相
27	4.97	240	536	520	0.86		21.1	6.8	なし
28	5.02	229	571	548	0.71		21.7	4.9	なし
29*	5.07	188	474	476	<0.01		22.6	21.7	ウスタイト相
30	4.91	366	553	524	1.02	19.0	17.9	4.8	なし
31	4.99	373	585	559	0.59		18.6	5.2	なし
32*	5.07	318	508	515	<0.01		19.6	17.9	ウスタイト相
33*	5.06	233	369	373	<0.01		23.4	19.2	ウスタイト相
34	4.94	892	611	521	1.18	15.4	15.3	4.9	なし
35	4.99	967	634	531	0.75		15.7	5.7	なし
36*	5.01	625	529	478	<0.01		16.3	17.9	ウスタイト相
37	4.91	357	558	520	1.03	19.0	18.9	4.4	なし
38	4.96	428	576	535	0.62		18.9	5.4	なし
39*	5.12	297	512	505	0.06		19.5	17.9	なし
40*	5.09	179	311	339	<0.01		23.0	16.1	ウスタイト相
41	4.97	341	574	553	0.58	19.0	18.3	5.1	なし
42	4.99	355	551	521	0.50		18.6	5.9	なし

注:* 本発明の範囲外。

[0070] 表4及び図1及び2に示すように、バインダ添加量に応じて全Fe量中の Fe^{2+} の割合Rが変化するとともに、最大磁束密度も変化した。さらにフェライト粉末のスピンル化率及びバインダ添加量を本発明の範囲内とすることにより、全Fe量中の Fe^{2+} の割合Rを $R_{cal} - 2.0 \leq R \leq R_{cal} + 0.3$ の範囲内とすることができ、その結果高い最大磁束密度が得られた。逆にバインダ量Vが $1.3 - 0.02S \leq V \leq 2.3 - 0.02S$ の範囲外であると、全Fe量中の Fe^{2+} の割合Rが $R_{cal} - 2.0 \leq R \leq R_{cal} + 0.3$ の範囲から外れ、520 mTを超える高い最大磁束密度が得られなかった。さらに全Fe量中の Fe^{2+} の割合Rが上記範囲から外れると、ヘマタイト相やウスタイト相等の異相が生成し易くなった。特に全Fe量中の Fe^{2+} の割合Rが $R_{cal} + 0.3$ を超えると、結晶が $10 \mu m$ 以上に粗大化するとともに、体積抵抗

率が $0.1 \Omega \cdot m$ 未満に大きく低下した。

[0071] 実施例4

Fe_2O_3 が70モル%、 ZnO が10モル%、残部 MnO となるように秤量した Fe_2O_3 粉末、 ZnO 粉末及び Mn_3O_4 粉末を湿式ボールミルで4時間混合した後乾燥し、窒素中 $900^\circ C$ で1.5時間仮焼した。得られた仮焼粉に0.08重量% ($CaCO_3$ 換算)のCa、0.006重量% (SiO_2 換算)のSi、及び0.03重量% (Ta_2O_5 換算)のTaを添加し、湿式ボールミルで20時間粉碎し、更にバインダとして1.0重量%のPVAを添加後乾燥、造粒した。造粒粉をリング状に圧縮成形し、その後 $150^\circ C/h$ の昇温速度で $1175^\circ C$ まで昇温し、 $1175^\circ C$ に8時間保持することにより焼結した。なお脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間は表5に示す酸素濃度雰囲気で行い、その後の冷却工程は窒素雰囲気中で行なった。また成形に供するフェライト粉末のスピネル化率は42%であった。得られた外径25 mm、内径15 mm、及び高さ5 mmのリング状焼結体について、焼結体の密度 ds 、10 kHzでの初透磁率 μ_i 、1000 A/mの磁界での $20^\circ C$ 及び $100^\circ C$ における最大磁束密度を測定した。結果を表5に示す。

[0072] [表5]

試料 No.	雰囲気中の 酸素濃度 (体積%)	ds (g/cm^3)	μ_i	B_m (mT)		異相
				$20^\circ C$	$100^\circ C$	
43*	5	5.00	49	95	79	ヘマタイト相
44*	0.5	5.01	172	526	491	ヘマタイト相
45	0.05	5.02	262	571	550	なし
46	0.005	4.99	373	585	559	なし

注:* 本発明の範囲外。

[0073] 表5に示すように、脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間の雰囲気中の酸素濃度を0.1体積%以下とすることにより、異相の生成を抑制し、高い最大磁束密度が得られた。一方、雰囲気中の酸素濃度が0.1体積%を超えると異相としてヘマタイト相が生成し、初透磁率、最大磁束密度とも低下した。これは、フェライト粉末のスピネル化率及びバインダ量を適正化しても、雰囲気酸素濃度が高いと還元性雰囲気が維持できないとともに、バインダの還元作用も減殺されるためと考えられる。

[0074] 実施例5

Fe_2O_3 が70モル%、 ZnO が10モル%、残部 MnO となるように秤量した Fe_2O_3 粉末、 ZnO 粉末及び Mn_3O_4 粉末を湿式ボールミルで4時間混合した後乾燥し、大気中850℃で1.5時間仮焼した。得られた仮焼粉に0.08重量% (CaCO_3 換算)のCa、0.006重量% (SiO_2 換算)のSi、及び0.03重量% (Ta_2O_5 換算)のTaを添加し、表6に示す粉碎時間で湿式ボールミルで粉碎し、更にバインダとして1.5重量%のPVAを添加後乾燥、造粒した。造粒粉をリング状に圧縮成形し、その後150℃/hの昇温速度で1175℃まで昇温し、1175℃に8時間保持することにより焼結した。脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間及びその後の冷却工程は実施例1と同様に窒素雰囲気中で行なった。また成形に供するフェライト粉末のスピネル化率は11%であった。得られた外径25 mm、内径15 mm、及び高さ5 mmのリング状焼結体について、焼結体の密度 d_s 、10 kHzでの初透磁率 μ_i 、及び1000 A/mの磁界での20℃及び100℃における最大磁束密度を測定した。またフェライト粉末の比表面積 S をBET法により測定した。さらに平均粒径 d_{50} を堀場製作所株式会社製レーザー回折型粒径分布測定器を使用して測定した粒径分布より求めた。結果を表6に示す。

[0075] [表6]

試料 No.	粉碎時間 (h)	S (m^2/kg)	平均粒 径 d_{50} (μm)	d_s (g/cm^3)	μ_i	Bm (mT)	
						20℃	100℃
47*	5	2210	1.83	4.77	507	546	513
48	10	3570	1.42	4.91	423	556	526
49	15	4850	1.25	4.98	371	581	554
50	20	6340	1.10	5.05	267	580	555

注:* 本発明の範囲外。

[0076] 表6に示すように、フェライト粉末の比表面積を3000〜7000 m^2/kg の範囲内とすることにより、高密度化し、その結果高い最大磁束密度が得られた。特に比表面積を4000〜7000 m^2/kg とすると、一層の高密度化及び高最大磁束密度化が可能となることが分かる。

[0077] 実施例6

Fe_2O_3 が70モル%、 ZnO が10モル%、残部 MnO となるように秤量した Fe_2O_3 粉末、 ZnO 粉末及び Mn_3O_4 粉末を湿式ボールミルで4時間混合した後乾燥し、窒素中950℃で1.5時間仮焼した。得られた仮焼粉に0.08重量% (CaCO_3 換算) のCa、0.006重量% (SiO_2 換算) のSi、及び0.03重量% (Ta_2O_5 換算) のTaを添加し、湿式ボールミルで10時間粉碎し、更にバインダとして1.0重量%のPVAを添加後乾燥、造粒した。造粒粉を円筒状に圧縮成形し、その後150℃/hの昇温速度で1175℃まで昇温し、1175℃に8時間保持することにより焼結した。脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間及びその後の冷却工程は実施例1と同様に窒素雰囲気中で行なった。また成形に供するフェライト粉末のスピネル化率は46%であった。

[0078] 得られた外径8.5 mm及び高さ4 mmの円筒状焼結体(試料51)を図4に示す鼓型コアに加工した。この鼓型コアに、線種が2-UEW、線径が0.25 mm及び巻数が50ターンの巻線を施した。周波数100 kHz及び電流1 mAの条件で、20℃及び100℃で直流重畳特性を測定した。結果を図3に示す。

[0079] 比較のために、53モル%の Fe_2O_3 、7モル%の ZnO 及び40モル%の MnO の組成を有するフェライト焼結体(試料52)を試料51と同じ鼓型コアに加工した。この鼓型コアに、線種が2-UEW、線径が0.25 mm、及び巻数が47ターンの巻線を施した。試料51と同じ条件で直流重畳特性を測定した。結果を図3に示す。

[0080] 表7に試料51及び52の組成及び最大磁束密度を示す。図3から明らかなように、本発明の範囲内である試料51は本発明の範囲外である試料52に比べて、直流重畳特性が良好であった。

[0081] [表7]

試料 No.	組成 (モル%)			Bm (mT)	
	Fe_2O_3	MnO	ZnO	20℃	100℃
51	70	20	10	589	550
52*	53	40	7	532	439

注:* 本発明の範囲外。

産業上の利用可能性

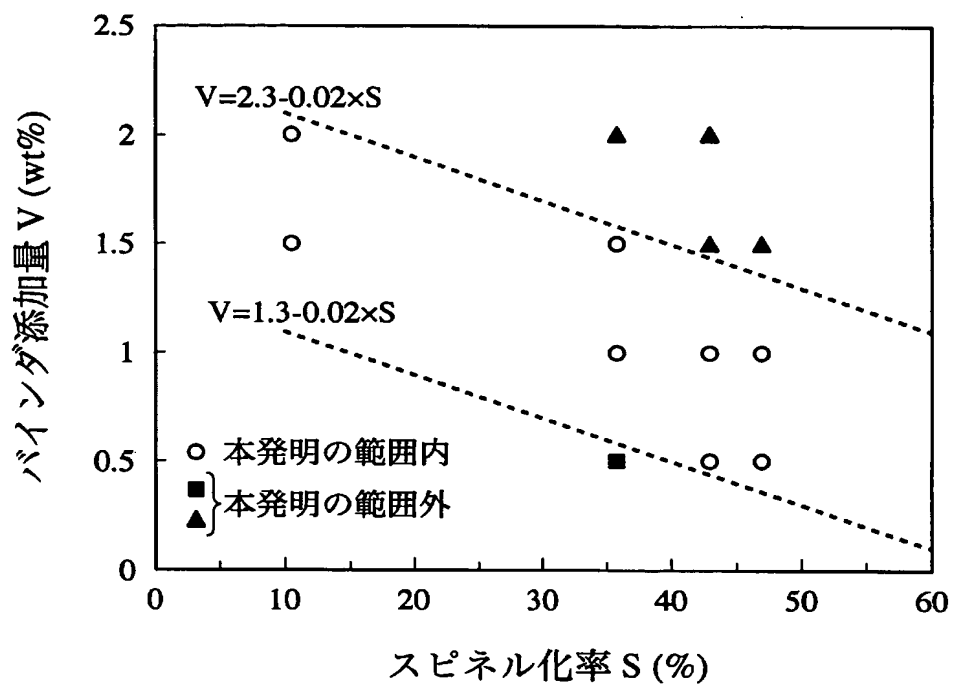
[0082] 本発明のフェライト焼結体は、高い最大磁束密度を有するので、DC-DCコンバータのコア等の部品に使用することができる。特に100℃の高温で従来のMn-Zn系フェライトより著しく高い最大磁束密度を有するので、使用環境温度が高い電子機器用のコイル部品に好適に使用である。このようなフェライト焼結体は、本発明の方法により低コストで安定して製造することができる。

請求の範囲

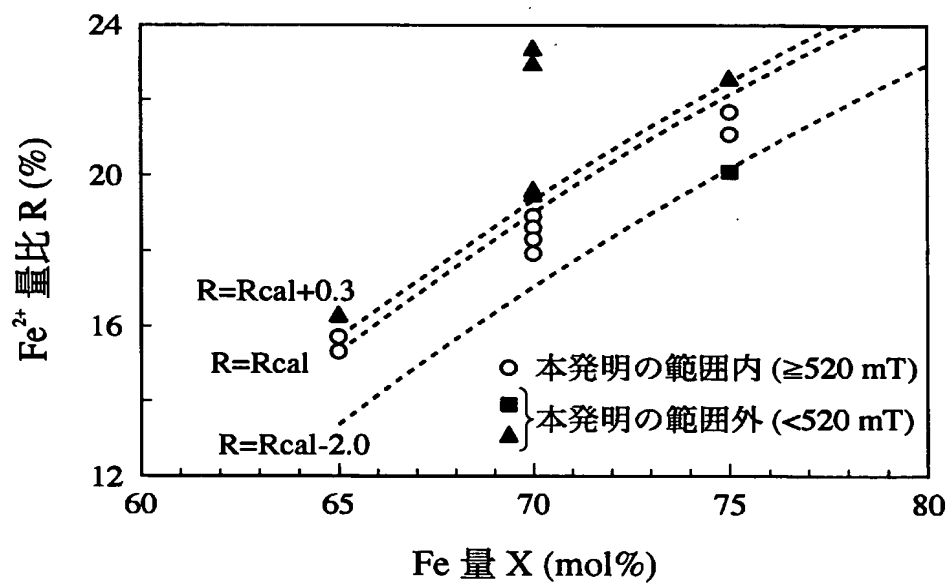
- [1] 主組成が63～80モル%の Fe_2O_3 、3～15モル%の ZnO 、及び残部酸化マンガンからなり、 Fe_2O_3 の含有量X(モル%)から式(1): $R_{\text{cal}} = [200(X-50)]/(3X)$ により決まる R_{cal} に対して、焼結体中の全Fe量中の Fe^{2+} の割合R(%)が $R_{\text{cal}} - 2.0 \leq R \leq R_{\text{cal}} + 0.3$ の条件を満たすとともに、焼結体密度が 4.9 g/cm^3 以上であることを特徴とするフェライト焼結体。
- [2] 請求項1に記載のフェライト焼結体において、主組成が68～75モル%の Fe_2O_3 、3～12モル%の ZnO 、及び残部酸化マンガンからなることを特徴とするフェライト焼結体。
- [3] 請求項1又は2に記載のフェライト焼結体において、主組成を100重量%として、副成分として0.02～0.3重量%(CaCO_3 換算)のCa、及び0.003～0.015重量%(SiO_2 換算)のSiを含有することを特徴とするフェライト焼結体。
- [4] 請求項1～3のいずれかに記載のフェライト焼結体において、体積抵抗率が $0.1 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ 以上であることを特徴とするフェライト焼結体。
- [5] 請求項1～4のいずれかに記載のフェライト焼結体において、コアロスが極小となる温度が 80°C ～ 120°C であることを特徴とするフェライト焼結体。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載のフェライト焼結体からなる磁心に巻線を施したことを特徴とする電子部品。
- [7] 主組成が63～80モル%の Fe_2O_3 、3～15モル%の ZnO 、及び残部酸化マンガンからなり、 Fe_2O_3 の含有量X(モル%)から式(1): $R_{\text{cal}} = [200(X-50)]/(3X)$ により決まる R_{cal} に対して、焼結体中の全Fe量中の Fe^{2+} の割合R(%)が $R_{\text{cal}} - 2.0 \leq R \leq R_{\text{cal}} + 0.3$ の条件を満たすとともに、焼結体密度が 4.9 g/cm^3 以上であるフェライト焼結体を製造する方法であって、フェライト粉末へのバインダの添加工程、成形工程、脱バインダ工程及び焼結工程を有し、前記フェライト粉末のスピンネル化率Sが10～60%であり、前記フェライト粉末と前記バインダとの合計を100重量%として、前記バインダの添加量V(重量%)が $1.3 - 0.02S \leq V \leq 2.3 - 0.02S$ の範囲内であり、脱バインダ工程から前記焼結工程終了までの間の雰囲気中の酸素濃度が0.1体積%以下であることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法。
- [8] 請求項7に記載のフェライト焼結体の製造方法において、前記フェライト粉末のスピンネル化率が10～40%であることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法。

- [9] 請求項7又は8に記載のフェライト焼結体の製造方法において、前記フェライト粉末の比表面積が $3000\sim7000\text{ m}^2/\text{kg}$ であることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法。
- [10] 請求項7～9のいずれかに記載のフェライト焼結体の製造方法において、前記フェライト焼結体の主組成が68～75モル%の Fe_2O_3 、3～12モル%の ZnO 、及び残部酸化マンガンからなることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法。
- [11] 請求項7～10のいずれかに記載のフェライト焼結体の製造方法において、前記主組成を100重量%として、副成分として0.02～0.3重量% (CaCO_3 換算) のCa、及び0.003～0.015重量% (SiO_2 換算) のSiを添加することを特徴とするフェライト焼結体の製造方法。

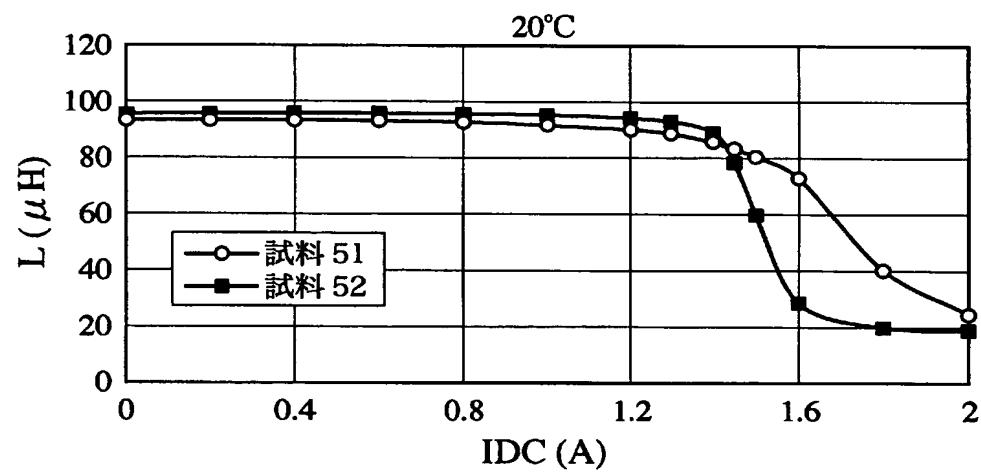
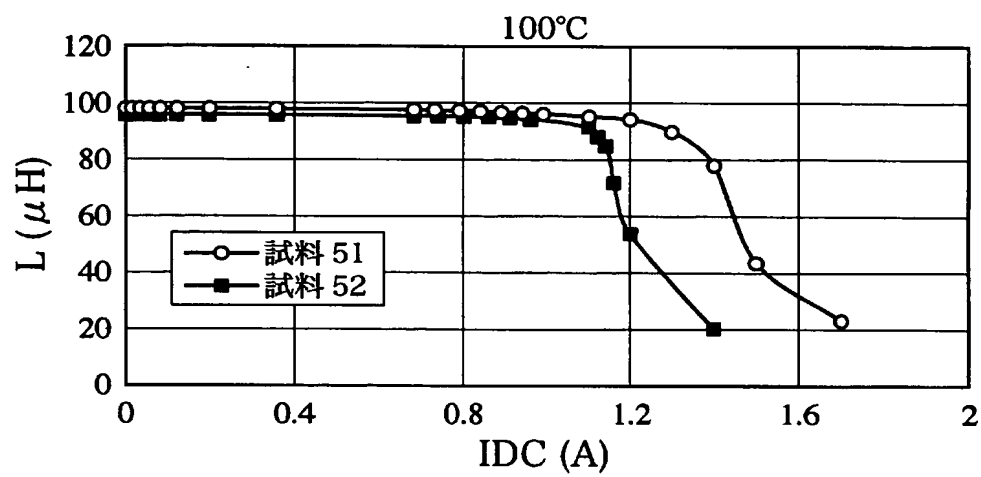
[図1]



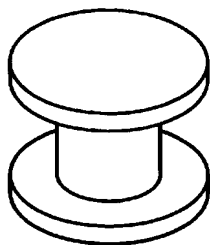
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B35/38, H01F1/34, H01F41/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/26-35/40, H01F1/34, H01F41/02, C01G49/00-49/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-159523 A (Hitachi Metals, Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 11-329822 A (Hitachi Metals, Ltd.), 30 November, 1999 (30.11.99), Claims; table 1 (Family: none)	1-11
A	JP 8-45725 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 16 February, 1996 (16.02.96), Claims (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2005 (20.01.05)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019420

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-211533 A (Nippon Steel Corp.), 11 August, 1995 (11.08.95), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 6-267729 A (Nippon Steel Corp.), 22 September, 1994 (22.09.94), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C04B35/38, H01F1/34, H01F41/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C04B35/26-35/40, H01F1/34, H01F41/02,
C01G49/00-49/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-159523 A (日立金属株式会社) 200 0.06.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 11-329822 A (日立金属株式会社) 1999.1 1.30, 特許請求の範囲, 【表1】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 8-45725 A (住友特殊金属株式会社) 1996.0 2.16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 7-211533 A (新日本製鐵株式会社) 1995.0 8.11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 6-267729 A (新日本製鐵株式会社) 1994.0 9.22, 特許請求の範囲, 【0011】 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
20.01.2005

国際調査報告の発送日
08.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
三崎 仁
4T 8928
電話番号 03-3581-1101 内線 3415